



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

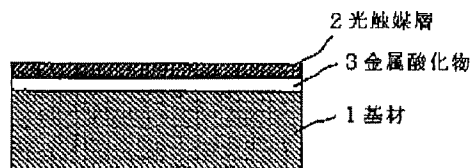
(11) Publication number: **2000312830 A**(43) Date of publication of application: **14.11.2000**(51) Int. Cl **B01J 35/02****B01J 37/12, B32B 9/00, B32B 15/20**(21) Application number: **11122642**(22) Date of filing: **28.04.1999**(71) Applicant: **SUMITOMO METAL IND LTD**(72) Inventor: **MASAKI YASUHIRO****YAO TADASHI****KAJIMURA HARUHIKO****(54) PHOTOCATALYST COMPOSITE MATERIAL
AND PRODUCTION THEREOF****(57) Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photocatalyst composite material which does not damage the activity of a photocatalyst and exhibits the original activity of the photocatalyst sufficiently, and to provide its production method.

SOLUTION: A photocatalyst composite material has a metallic oxide layer 3, which suppresses the diffusion of oxygen from a photocatalyst layer to a base material, between a base material 1 consisting of aluminum or a metal containing aluminum, and a photocatalyst layer 2. The metallic oxide layer may be aluminum ox-

ide formed by applying oxidation treatment to the base material. The photocatalyst composite material can be produced by applying sol containing fine particles of the metallic oxide or a solution containing a precursor of the metallic oxide to the surface of the base material, baking it to form a metallic oxide layer, and forming a photocatalyst layer on the surface.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-312830
(P2000-312830A)

(43) 公開日 平成12年11月14日 (2000. 11. 14)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | サーチコード* (参考) |
|---------------------------|-------|---------------|-------------------|
| B 0 1 J 35/02 | Z A B | B 0 1 J 35/02 | Z A B J 4 F 1 0 0 |
| | | 37/12 | 4 G 0 6 9 |
| B 3 2 B 9/00 | | B 3 2 B 9/00 | A |
| 15/20 | | 15/20 | |

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平11-122642

(22) 出願日 平成11年4月28日 (1999. 4. 28)

(71) 出願人 000002118

住友金属工業株式会社
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 正木 康浩

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(72) 発明者 矢尾 正

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

(74) 代理人 100103481

弁理士 森 道雄 (外1名)

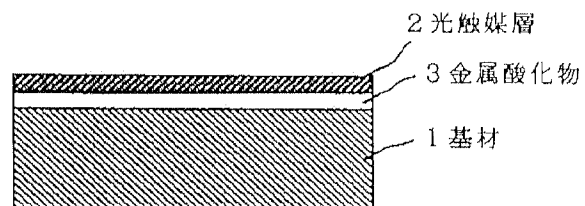
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光触媒複合材およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 光触媒活性が損なわれず、その光触媒が本来有している活性が十分に発揮される光触媒複合材、およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 アルミニウムまたはアルミニウムを含有する金属からなる基材1と光触媒層2の間に、光触媒層から基材方向への酸素の拡散を抑止する金属酸化物層3を有する光触媒複合材。金属酸化物層は、基材に酸化処理を施すことによって形成されたアルミニウム酸化物であってもよい。この光触媒複合材は、基材表面に、金属酸化物の微粒子を含むゾル液を塗布し、または金属酸化物の前駆物質を含む溶液を塗布し、焼成して金属酸化物層を形成させた後、その表面に光触媒層を形成させることにより製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】アルミニウムまたはアルミニウムを含有する金属からなる基材と光触媒層の間に、光触媒層から基材方向への酸素の拡散を抑止する金属酸化物層を有することを特徴とする光触媒複合材。

【請求項2】金属酸化物層が、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウムおよび酸化マグネシウムのうちの1種以上の酸化物からなる層である請求項1に記載の光触媒複合材。

【請求項3】金属酸化物層が、その酸化物の最安定構造の化学式を基準として酸素欠損割合が20%以下の酸化物からなる層である請求項1または2に記載の光触媒複合材。

【請求項4】基材がアルミニウムを主成分とする金属であり、金属酸化物層が前記基材に酸化処理を施すことによって形成されたアルミニウム酸化物からなる層である請求項1に記載の光触媒複合材。

【請求項5】基材表面に、金属酸化物の微粒子を含むゾル液を塗布し、または、金属酸化物の前駆物質を含む溶液もしくはこの溶液に加水分解処理を施したものを塗布し、焼成して金属酸化物層を形成させた後、その表面に光触媒層を形成させることを特徴とする請求項1に記載の光触媒複合材の製造方法。

【請求項6】基材に下記①式を満たす条件下で酸化処理を施して金属酸化物層を形成させた後、その表面に光触媒層を形成させることを特徴とする請求項4に記載の光触媒複合材の製造方法。

$$T > 590 t^{-0.06}$$

・・・①

ここで、T：酸化処理温度（K）

t：処理時間（s）

【請求項7】金属酸化物層の表面に光触媒の前駆体物質を含む溶液またはこの溶液に加水分解処理を施したものを塗布し、焼成することにより光触媒層を形成する請求項6に記載の光触媒複合材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光触媒複合材とその製造方法に関し、特に、光の照射によって、前記複合材表面への付着物質の分解、脱臭、抗菌、有害物質の分解等の機能を発現する光触媒複合材およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】半導体に光が照射されると、その照射面に強い還元作用をもつ電子と、強い酸化作用をもつ正孔が生じる。このような状態の半導体の表面に有害物質等が接触すると、その物質は半導体の強い酸化還元作用を受けて分解される。

【0003】最近、このような半導体の光触媒作用を、空気中や水中に含まれる有害物質の分解や無害化、生活空間等における防臭、防汚、殺菌等、様々な環境浄化に

利用する技術の開発が精力的に進められている。このような目的に使用される半導体光触媒（以下、単に光触媒という）には、比較的高い光触媒活性を有し、安全性に優れ、また化学的にも安定な酸化チタン（ TiO_2 ）が最も多用されている。

【0004】光触媒を上記の環境浄化に適用する場合には、酸化チタンなどの光触媒を金属、ガラス、セラミックス等の材料からなる基材の表面に薄膜状に固定した状態で使用するのが一般的である。

【0005】光触媒を基材へ固定化するには、主として、1）光触媒粒子を結着剤を用いて基材に塗布した後、200℃以下の比較的低温で焼成する方法と、2）光触媒の前駆体物質を基材に塗布した後、300℃以上の比較的高温で焼き付ける、いわゆるゾルゲル法などの方法が用いられている。

【0006】従来、ステンレス鋼などの金属やガラス等の基材に光触媒をゾルゲル法などの方法によって高温で焼き付けする場合、基材から、不純物元素（例えば、ステンレス鋼では、クロムや鉄、ガラスなどでは、ナトリウム）が光触媒に拡散し、光触媒活性を低下させることがあった。そのため、光触媒と基材の間にバリア層を設ける方法が採られてきた（例えば、特開平9-310185号公報）。

【0007】一方、アルミニウム系の基材については、軟化点、融点が低いため、結着剤を利用するものがほとんどであり（例えば、特開平9-59041号、特開平10-216528号の各公報）、500℃以上の高温で焼き付けることはなく、したがって、不純物元素の光触媒への拡散が問題になることはなかったが、上記のゾルゲル法等を適用することができれば、より優れた光触媒活性を有し、かつ強度の高い光触媒層を形成させることが可能となる。しかしながら、ゾルゲル法によってアルミニウム基材表面に酸化チタン等の光触媒を固定させると、石英ガラス上に固定させた場合に比べ、光触媒活性が低下することがあった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、アルミニウムまたはアルミニウムを含有する金属を基材としてそれに光触媒を固定させた光触媒複合材であって、光触媒活性が損なわれず十分に発揮される光触媒複合材、およびその製造方法を提供することを課題としてなされたものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明の要旨は、下記

（1）および（2）の光触媒複合材、ならびに（3）および（4）のその製造方法にある。

【0010】（1）アルミニウムまたはアルミニウムを含有する金属からなる基材と光触媒層の間に、光触媒層から基材方向への酸素の拡散を抑止する金属酸化物層を有する光触媒複合材。

【0011】(2) 基材がアルミニウムを主成分とする金属であり、金属酸化物層が前記基材に酸化処理を施すことによって形成されたアルミニウム酸化物からなる層である上記(1)に記載の光触媒複合材。

【0012】(3) 基材表面に、金属酸化物の微粒子を含むゾル液を塗布し、または、金属酸化物の前駆物質を含む溶液もしくはこの溶液に加水分解処理を施したものを塗布し、焼成して金属酸化物層を形成させた後、その表面に光触媒層を形成させる上記(1)に記載の光触媒複合材の製造方法。

【0013】(4) 基材に下記①式を満たす条件下で酸化処理を施して金属酸化物層を形成させた後、その表面に光触媒層を形成させる上記(2)に記載の光触媒複合材の製造方法。

【0014】

$T > 590 \text{ t}^{-0.06}$

・・・①

ここで、T：酸化処理温度(K)

t：処理時間(s)

上記(1)の光触媒複合材において、金属酸化物層が、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウムおよび酸化マグネシウムのうちの1種以上の酸化物からなる層であれば、光触媒層の光触媒性能をより効果的に発揮させることができる。また、金属酸化物層が、その酸化物の最安定構造の化学式を基準として酸素欠損割合が20%以下の酸化物からなる層であれば、光触媒性能の低下を抑えることができる。

【0015】本発明者らは、前述した課題を解決するため研究を重ねた結果、ゾルゲル法などによってアルミニウムまたはアルミニウムを含有する金属からなる基材上に酸化チタン等の光触媒層を直接形成させようとする、高温での焼成の際、アルミニウムの還元作用によって酸化チタンが還元(脱酸素)され、基材上に形成させた層は光触媒活性が極めて低い酸素欠陥構造となることを知見した。なお、従来から、金属酸化物が溶融状態あるいは粉末の状態にある場合はそれがアルミニウムにより還元されることはよく知られていたが、上記のように薄膜の状態にある金属酸化物にアルミニウムの還元作用が及ぶということはあまり知られていなかった。

【0016】これは、アルミナの生成エネルギーが酸化チタンのそれよりも低いことによるものである。すなわち、光触媒活性の低下は、前述したステンレス鋼などの金属やガラス等からなる基材の場合は、不純物元素の基材から光触媒への拡散によるのに対して、アルミニウムまたはアルミニウム含有金属からなる基材の場合は、アルミニウムの脱酸素性に基づく光触媒から基材への酸素の拡散によるものである。

【0017】さらに、この光触媒層から基材への酸素の拡散は、アルミニウムまたはアルミニウム含有金属からなる基材と光触媒層の間に、酸素の拡散を抑止する金属酸化物からなる層を設けることにより阻止することがで

き、優れた光触媒作用を有する光触媒複合材を提供できることを知見した。

【0018】上記本発明は、これらの知見に基づきなされたものである。

【0019】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の光触媒複合材およびその製造方法について説明する。

【0020】図1は、本発明の光触媒複合材の構成を模式的に示す断面図である。図示するように、この光触媒複合材は基材1と光触媒層2の間に光触媒層2から基材1への酸素の拡散を抑止する金属酸化物層3が設けられている。

【0021】(a) 基材

基材としては、アルミニウムまたはアルミニウムを含有する金属を使用することができる。アルミニウムとは、製造中に不可避免的に混入する極微量の不純物を含む程度の純アルミニウムを言い、アルミニウムを含有する金属とは、アルミニウム合金、およびアルミニウムを合金元素として含有する各種の金属材料を意味する。アルミニウム合金としては、JIS H4000に規定される合金番号1000番台から7000番台のもの、および5N01、7N01等の種々の合金を用いることができる。また、アルミニウムを合金元素として含有する金属材料としては、例えば、ステンレス鋼でもよいし、ニッケル、銅、チタン等であってもよい。なお、この場合のアルミニウムの望ましい含有量の下限は、0.2重量%(以下、単に「%」と記す)である。

【0022】ただし、上記(2)に記載した光触媒複合材にあつては、アルミニウムまたはアルミニウムを含有する金属のうちアルミニウムを主成分とするものを使用する。アルミニウムを主成分とするものとは、アルミニウムを50%以上含有するものである。アルミニウムの含有量が50%未満では、酸化処理により酸素の拡散を効果的に抑止する金属酸化物層が形成されにくいからである。好ましくは90%以上、より好ましくは95%以上である。具体的には、純アルミニウムや、前記の合金番号1000番台から7000番台のもの、および5N01、7N01等の種々の合金を用いることができる。

【0023】基材の形状は、用途などに応じて決めるのがよい。厚板、薄板等の板状や、箔状、ビーズのような球状、網状、フィン状、さらには、そのまま製品として使用される複雑な形状であってもよい。また、より効果的な光触媒作用を得るために、光触媒複合材を製造した後、任意の形に成形してもよい。板などの基材の厚さについては何ら制限はない。また、基材の表面は、多孔質でも緻密質でもよい。

【0024】(b) 金属酸化物層

金属酸化物層は、光触媒層から基材方向への酸素の拡散を抑止する役割を担う。

【0025】前述したように、通常、アルミニウム基材

に酸化チタンなどの光触媒層を形成させようとしても、高温で焼成する際、アルミニウムの還元作用によって、酸素が酸化チタンなどの光触媒から基材へ拡散し、光触媒には多数の酸素欠陥が生じるため、光触媒の活性が低下する。基材上に光触媒層を形成させた後、室内に放置した状態等でも少しずつ酸素が拡散し、活性が徐々に低下する場合もある。特に、ゾルゲル法などにより光触媒層を形成させる場合、300℃以上の比較的高温での焼成が必要となるため、その活性の低下は顕著である。このため、基材と光触媒層の間に金属酸化物層を設けて酸素の拡散を阻止し、光触媒の活性の低下を防いで本来の光触媒性能を発揮させるのである。

【0026】金属酸化物層を構成する金属酸化物としては、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウム、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化クロム、酸化銅、酸化鉄等が利用できる。これらの金属酸化物が重量比率で50%以上含まれていれば酸素拡散の阻止効果がみられるが、金属酸化物のみで構成される金属酸化物層がより好ましい。

【0027】光触媒層の光触媒性能をより効果的に発揮させるには、金属酸化物として、酸化アルミニウム、酸化珪素、酸化ジルコニウムおよび酸化マグネシウムのうちの1種、または2種以上を主成分とするものが好ましい。2種以上の場合、それらが単に混合したものでもよいし、例えば、アルミノシリケートのような複合酸化物が少なくとも一部含有されたものでもよい。

【0028】金属酸化物の形態は、非晶質でも結晶質でもよいし、これらが混在したものでもよい。その結晶形態も、どのようなものであってもよい。また、水酸化物でもよいし、結晶水が大部分除去された酸化物でもよい。例えば、アルミニウム酸化物の場合は、 $Al(OH)_3$ や Al_2O_3 のいずれであってもよい。また、次に述べるように、上記の金属酸化物層が、その酸化物の最安定構造（酸素の欠損のない構造をいう）の化学式を基準として酸素欠損割合が20%以下の酸化物からなる層であれば、金属酸化物層の上に形成される光触媒層の光触媒性能の低下を抑え、その性能をより効果的に発揮させることができる。

【0029】基材表面に金属酸化物層が形成される際、焼成中に、基材に含まれる脱酸素性の強いアルミニウムやマグネシウム等の影響や、酸素が十分供給されなかったこと等により金属酸化物自体が酸素の欠損した酸素欠陥型になることがあり、酸素欠損割合が高いと、その上に光触媒層を形成させても、光触媒層から金属酸化物層への酸素の拡散が起こって光触媒性能が低下する傾向が認められる。この場合、酸素欠損割合が金属酸化物の最安定構造の化学式を基準として20%以下であれば、金属酸化物層の上に光触媒層を形成させても光触媒層から金属酸化物層への（すなわち、基材方向への）酸素の拡散が起こりにくく、高い光触媒活性を保持することがで

きるので、好ましい。

【0030】酸素欠損割合が20%以下の金属酸化物としては、例えば、金属酸化物が酸化アルミニウムの場合、 $Al_2O_{(3-y)}$ （ y は0.6以下）であり、金属酸化物が珪素酸化物、ジルコニウム酸化物、マグネシウム酸化物の場合は、それぞれ $SiO_{(2-z)}$ （ z が0.4以下）、 $ZrO_{(2-v)}$ （ v が0.4以下）、 $MgO_{(1-w)}$ （ w が0.2以下）であればよい。なお、これらの金属酸化物の酸素欠損割合は、蛍光X線法や二次イオン質量分析法などの元素分析法、光電子分光分析法（ESCA）やオージェ分光法など表面分析法などの方法により知ることができる。

【0031】金属酸化物層は、それがアルミニウム酸化物からなる層であるときは、前記のアルミニウムを主成分とする基材に後述する酸化処理を施すことによって形成されたアルミニウム酸化物であってもよい。このようにして得られたアルミニウムの酸化物は、基材そのものが酸化され酸化物層を形成しているので、基材への密着性が極めてよく、剥離やピンホールなどの欠陥のない酸化物層となっており、その上に光触媒層を形成させた後、曲げ加工を施しても剥がれたりすることがない。

【0032】この場合、アルミニウム酸化物層の厚さは、光触媒層から基材方向への酸素の拡散を効果的に阻止できるように、2nm以上であるのが好ましい。厚さの上限は特に規定しないが、厚すぎると、加工の際、アルミニウム酸化物層の基材からの剥離やクラックなどが生じやすくなり、また経済的にも不利になるので、10μm以下が好ましい。より好ましくは、2.0nmから5.0μmであり、更に好ましくは、5.0nmから2.0μmである。

【0033】（c）光触媒層

光触媒層を形成する光触媒については、酸化チタン、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化ビスマスなどの公知の半導体光触媒を単独または2種類以上を組み合わせ用いることができる。また、前記の光触媒を光触媒作用を持たない物質、例えばシリカ、アルミナ、ゼオライトなどの物質上に担持させたものでよい。

【0034】酸化チタンは、活性が比較的高く、安全性にも優れ、入手も容易であることから、光触媒層を形成する光触媒として好ましい。酸化チタンの形態としては、非晶質、結晶質のいずれでもよく、これらが混合したものでよい。また、結晶質の場合は、アナターゼ型、ルチル型、あるいはそれらが混在したもののいずれであってもよい。

【0035】さらに活性の高い光触媒複合材を得るには、ジルコニウム酸化物、珪素酸化物およびアルミニウム酸化物のいずれかまたは2種類以上を含有するチタン系酸化物を用いるとよい。このチタン系酸化物は、ジルコニウム、珪素、アルミニウムの酸化物の所定量を酸化

10

20

30

40

50

チタン中に含むもので、その形態は各々の酸化物と酸化チタンが混合したものであってもよいし、各々の酸化物と酸化チタンが反応して形成された複合酸化物が少なくとも部分的に含有されたものでもよい。この際、母体となる酸化チタンの結晶形態は非晶質であってもよいし、結晶質であってもよい。また、含有される金属酸化物や、複合酸化物についても、その結晶形態は非晶質、結晶質のいずれであってもよい。

【0036】前述の光触媒層を形成する光触媒には、その内部および／または表面に、V、Fe、Zn、Ru、Rh、Pt、Ag、PdおよびCuのうちの少なくとも1種の金属および／または金属化合物を含有させることもできる。これらの成分を含有させることにより光触媒性能はさらに高められ、また、光触媒にこれらの成分自体の機能（例えば、Zn、Ag、Cuでは抗菌性）を付与することができる。なお、前記の金属化合物としては、例えば、金属の酸化物、水酸化物、オキシ水酸化物、硝酸塩、ハロゲン塩等が挙げられる。

【0037】光触媒層の厚さは、20nm～5.0μmが好ましい。厚さが20nm未満の場合には、十分な光触媒活性が得られず、逆に厚さが5.0μmを超えると光触媒層にクラックが生じたり剥離を起こすことがある。層厚が上記の範囲内であれば、高い光触媒活性を示し、割れ、剥離などの少ない良好な光触媒複合材を容易に製造することができる。

【0038】(d) 光触媒複合材の製造方法

上述した光触媒複合材は、基材表面に金属酸化物の微粒子を含むゾル液を塗布し、焼成して金属酸化物層を形成させた後、その表面に光触媒層を形成させることによって製造することができる。基材表面に金属酸化物の前駆物質を含む溶液を塗布し、または前記の前駆物質を含む溶液に加水分解処理を施した後、それを塗布し、焼成する、いわゆるゾルゲル法により金属酸化物層を形成させ、その表面に光触媒層を形成させることによって製造する方法を用いてもよい。なお、前記の金属酸化物の前駆物質としては、例えば、その酸化物を構成する金属を含む有機金属などを用いればよい。

【0039】まず、金属酸化物層の形成方法について述べる。

【0040】金属酸化物層を形成する際の、金属酸化物の微粒子を含むゾル液、または金属酸化物の前駆物質を含む溶液もしくはその溶液に加水分解処理を施したものの塗布方法としては、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ロールコーティング、あるいはスプレー吹き付け等の方法が挙げられる。いずれの方法を採用するかは、塗布液の性状を考慮し、基材の形状に合わせて決定すればよい。

【0041】焼成温度については、塗布液の特性、金属酸化物の形態等に合わせて決めればよいが、アルミニウ

ムまたはアルミニウムを含有する金属からなる基材が軟化したり、熔解したりしない温度を上限とする必要がある。

【0042】上記の方法の他、さらにCVDやスパッタリング等の方法を利用してもよい。

【0043】一方、金属酸化物層が、アルミニウムを主成分とする基材に酸化処理を施すことによって形成されたアルミニウム酸化物からなる層であるときは、基材に下記①式を満たす条件下で酸化処理を施して金属酸化物層を形成させた後、その表面に光触媒層を形成させることによって製造する。

【0044】

$T > 590 t^{-0.06}$

・・・①

ここで、T：酸化処理温度（K）

t：処理時間（s）

①式は、後述する実施例4の酸化処理試験の結果に基づいて導き出されたものである。

【0045】この酸化処理を行うときの雰囲気酸素分圧は、40kPa～5kPaとするのが好ましい。この範囲内では、酸化処理条件を設定するに当たって上記①式を適用することができ、また、酸化処理雰囲気の調整も比較的容易である。酸素分圧が40kPaを超える場合は、酸素の供給のためにコストが高み、一方、5kPaよりも低いと、十分な厚さの金属酸化物層を得るために高温かつ長時間の処理が必要となり、いずれも経済上不利である。

【0046】この酸化処理によりアルミニウム酸化物を形成する方法によれば、金属酸化物層の塗布過程を省略することができるので、製造上有利である。

【0047】なお、基材を陽極酸化してアルミナ被膜を形成させて金属酸化物層とする方法を採用してもよい。陽極酸化によるアルミナ被膜は酸化アルミニウムの微細孔を多数有する多孔質の層となるので、その上に形成させる光触媒層との密着性がよく、表面積の増大による光触媒活性の向上が見込める。

【0048】次に、光触媒層の形成方法について述べる。

【0049】光触媒層の形成は、上記のように形成させた金属酸化物層の上に、有機金属などの光触媒の前駆体物質を溶かした溶液を、必要に応じて部分的に加水分解などの操作を施して塗布した後、焼成する、いわゆるゾルゲル法で行ってもよいし、光触媒の前駆体物質を含む懸濁液を塗布した後、焼成する方法や、CVDやスパッタリング等の方法を利用してもよい。

【0050】その中でも、300℃以上の高温で焼き付けを行うゾルゲル法を用いるのが最も好ましい。光触媒活性および光触媒層の強度の大きい光触媒を提供できるからである。光触媒が酸化チタン系の場合は、それに加え、透明性に優れた光触媒を提供できる。また、酸化チタンの塗布液には一般に触媒として塩酸、硝酸などの酸

が含まれるが、これを塗布して300℃以下の低温で焼成すると、酸が光触媒中に残留するため基材が腐食し、外観が損なわれるばかりでなく、光触媒層自体の密着性、さらには光触媒性能が低下する。300℃以上の高温で焼き付けを行うゾルゲル法では、酸が揮散、消失するので、長期にわたり健全な状態を維持できる。

【0051】特に、前記のアルミニウムを主成分とする基材に酸化処理を施すことによって形成されたアルミニウム酸化物からなる層の上に上述したゾルゲル法を用いて光触媒層を形成させた光触媒複合材は、基材と金属酸化物層との密着性が極めてよい上に、光触媒活性が高く、優れた複合材である。

【0052】なお、ゾルゲル法によって酸化チタンのみで光触媒層を形成する場合は、アルコール等の溶媒中に、チタンイソプロポキシド、チタンブトキシド等のチタンアルコキシド、硫酸チタン、四塩化チタン、チタンアセチルアセトネート等の前駆体物質を加え、必要に応じて少量の酸、水を加え、加水分解処理を施して得られるゾル液を用いればよい。

【0053】塗布方法については、スピンコーティング、ディップコーティング、スプレーコーティング、バーコーティング、ロールコーティング、あるいはスプレー吹き付け等の方法があり、いずれの方法を用いるかは、塗布液の性状、基材の形状に合わせて決定すればよい。

【0054】焼成温度は、塗布液の特性、金属酸化物の形態に合わせて決めればよいが、基材が軟化したり、熔解したりしない温度を上限とする必要がある。

【0055】上述した本発明の光触媒複合材は、光触媒層を形成する光触媒のバンドギャップより高いエネルギーの光が照射されると光触媒作用を発現し、様々な有害物質、付着物質などの分解、除去、無害化などに優れた効果を発揮する。前記の有害物質には、NO_x、SO_x、フロン、アンモニア、硫化水素などの大気に含まれるガスや、アルデヒド類、アミン類、メルカプタン類、アルコール類、BTX（ベンゼン、トルエン、キシレン）、フェノール類等の有機化合物、トリハロメタン、トリクロロエチレン、フロン等の有機ハロゲン化合物、除草剤、殺菌剤、殺虫剤等の種々の農薬、蛋白質やアミノ酸等の種々の生物学的酸素要求物質、界面活性剤のほか、シアン化合物、硫黄化合物等の無機化合物、種々の重金属イオン、さらには細菌、放線菌、菌類、藻類等の微生物、および上記物質のうち水中に含まれるものが挙げられる。

【0056】付着物質には、光触媒複合材の表面に直接付着するものが対象となり、例えば、大腸菌、ブドウ球菌、緑膿菌、カビ等の菌類、油、タバコのヤニ、指紋、雨筋、泥などがある。

【0057】光触媒複合材に照射される光としては、太陽光や、蛍光灯、ブラックライト、水銀灯、キセノン灯

などからの光が利用できる。光の照射量や照射時間などは、処理する対象の物質の量などによって最適な条件を選択するのがよい。

【0058】

【実施例】（実施例1）本発明の光触媒複合材5種類（試験No. 1～試験No. 5）および比較のための複合材2種類（試験No. 6および試験No. 7）を以下の条件で製造した。

【0059】試験No. 1：市販の高純度アルミニウム板（ニラコ製：厚さ2mm、純度99.999%）を試験材（基材）として、それにアルミナ微粒子ゾル（日産化学製、固形分20重量%）にアルコールを同量加えて調製した塗布液をディップ塗布した（引き上げ速度100mm/分）。次いで、100℃で30分間乾燥し、大気雰囲気下450℃で20分間焼成することによって、アルミニウム板にアルミナからなる金属酸化物層を形成させた。このアルミニウム基材について、二次イオン質量分析法（SIMS）による金属酸化物層の深さ分析を行い、アルミナ層の厚さを測定した。なお、後述する他の基材についても同様に金属酸化物層の厚さを測定した。

【0060】さらに、このアルミナ層を形成させたアルミニウム基材に、ゾルゲル法により、光触媒層（酸化チタン膜）を形成させた。すなわち、チタントトラブトキシド10部をアルコール15部に溶かした溶液に、硝酸0.4部、水1.0部とアルコール15部の混合液を滴下して、酸化チタンゾル液を調製し、これを前記の基材にディップ塗布し、110℃で30分間乾燥し、大気雰囲気下450℃で20分間焼成することによって、アルミニウム基材と酸化チタン光触媒層の間にアルミナからなる金属酸化物層を有する本発明の光触媒複合材を作製した。

【0061】試験No. 2：市販のアルミニウム合金板（JIS H4000に規定されるA3003、厚さ0.3mm）を試験材（基材）として、それを5%水酸化ナトリウム水溶液に2分間浸漬した後、水洗し、続いて5%硝酸溶液中で2分間浸漬した後、水洗し、真空下で乾燥させた。この前処理を行ったアルミニウム合金基材上に試験No. 1に記載の方法で、アルミナおよび酸化チタンをそれぞれ金属酸化物層および光触媒層として形成させた。

【0062】試験No. 3：試験No. 2に記載の方法で前処理したアルミニウム合金板（同上A3003、厚さ0.3mm）を試験材（基材）として、酸素分圧20KPaの気相雰囲気下、200℃で180分間酸化処理を施し、基材表面にアルミナ層を形成させた。このアルミナ層を形成させた基材に試験No. 1に記載の方法で酸化チタン光触媒層を形成させた。

【0063】試験No. 4：試験No. 2に記載の方法で前処理したアルミニウム合金板（同上A3003、厚

さ0.3mm)を試験材(基材)として、それに硝酸マグネシウム6水和物5部を水100部に溶解させた溶液をディップ塗布した(引き上げ速度50mm/分)。次いで、100℃で30分間乾燥した後、大気雰囲気下500℃で1時間焼成することによって、アルミニウム合金基材上に酸化マグネシウムからなる金属酸化物層を形成させた。続いて、この金属酸化物層を形成させた基材に試験No. 1に記載の方法で酸化チタン光触媒層を形成させた。

【0064】試験No. 5:試験No. 1で用いた市販の高純度アルミニウム板を試験材(基材)として、チタンテトラブトキシド10部にジルコニウムイソプロポキシド0.4部を加える以外は試験No. 1に記載の方法と同じ方法で光触媒ゾル液を調製した。このゾル液を用い、試験No. 1に記載の方法で基材表面にアルミナ層を形成させ、その上にさらに酸化ジルコニウムを含有する酸化チタン光触媒層を形成させた。

【0065】試験No. 6:試験No. 1で用いた市販の高純度アルミニウム板を試験材(基材)として、アルミナ層の形成は行わず、それ以外は試験No. 1に記載の方法と同じ方法で、アルミニウム基材に直接光触媒層を形成させた光触媒複合材を製造した。

【0066】試験No. 7:試験No. 2で用いた市販のアルミニウム合金板を試験材(基材)として、アルミナ層の形成は行わず、それ以外は試験No. 2に記載の方法と同じ方法で、アルミニウム合金基材上に直接光触媒層を形成させた光触媒複合材を製造した。

【0067】上記の本発明の光触媒複合材(試験No. 1~5)および比較のための複合材(試験No. 6および7)について、アセトアルデヒドの分解試験を行ってその光触媒性能を評価した。

【0068】アセトアルデヒドの分解試験は以下のよう

に行った。すなわち、上記各複合材から切り出した評価用サンプル(50mm角)を石英製反応セルに入れ、閉鎖循環ラインに接続した(合計内体積約1.0リットル)。空気で希釈したアセトアルデヒド(約120ppm)を系内に導入し、循環させながら250Wの高圧水銀灯から、UVフィルター(東芝製UV-31)を通して光照射を行った。このとき評価用サンプル表面のUV強度は0.4mW/cm²であった。濃度の定量はガスクロマトグラフを用いて行った。光触媒性能は1時間後のアセトアルデヒドの除去率により評価した。

【0069】表1に各複合材の構成(基材、金属酸化物層および光触媒層)と光触媒性能評価試験の結果(アセトアルデヒドの除去率)を示す。

【0070】表1に示すように、本発明の光触媒複合材(試験No. 1~5)では、いずれもアセトアルデヒドの除去率は80%以上で、高い光触媒性能を示した。

【0071】一方、比較のための複合材(試験No. 6および7)では、アセトアルデヒドの除去率は40%以下と不良であった。この原因は、アルミニウム基材またはアルミニウム合金基材に酸素の拡散を抑止する金属酸化物層を設けずに光触媒層を形成させると、光触媒層から基材への酸素の拡散が起こるため、光触媒には多数の酸素欠陥が生じ、光触媒活性が低下したことにある。

【0072】なお、酸化チタンの構造はTiO_(2-x)と表されるが、比較例(試験No. 6および7)の場合、酸化チタン層は着色しており、xは1に近い構造となっていた。一方、本発明の光触媒複合材(試験No. 1~5)では、酸化チタン層は無色あるいは僅かに白色で、xは0に極めて近く、通常の光触媒に用いられる酸化チタン構造(TiO₂)が維持されていた。

【0073】

【表1】

表 1

| 試験 No. | 基 材 | 金属酸化物層 | | 光触媒層 | アセトアルデヒド除去率 (%) |
|------------------|------------|----------|--------|------------------|--------------------|
| | | 酸化物の種類 | 層厚(nm) | | |
| 本 発 明 例 | 1 純アルミニウム | アルミナ | 45 | 酸化チタン | 95 |
| | 2 アルミニウム合金 | アルミナ | 120 | 酸化チタン | 93 |
| | 3 アルミニウム合金 | アルミナ | 3.5 | 酸化チタン | 80 |
| | 4 アルミニウム合金 | 酸化マグネシウム | 40 | 酸化チタン | 90 |
| | 5 アルミニウム合金 | アルミナ | 110 | ジルコニウム酸化物含有酸化チタン | 98 |
| 比 較 例 | 6 純アルミニウム | なし | — | 酸化チタン | 40 |
| | 7 アルミニウム合金 | なし | — | 酸化チタン | 17 |

(注) 比:比較例

【0074】(実施例2)本発明の光触媒複合材(試験No. 8および試験No. 9)を以下の条件で製造した。

【0075】試験No. 8:市販のアルミニウム製網(材質:JIS H4040に規定されるA5056、mesh42)から試験材を切り出して基材とし、実施例1の試験No. 2と同様の方法で前処理を行った。こ

れを、アルミナ微粒子ゾル(日産化学製、固形分20重量%)1部に対してアルコール3部を加えた塗布液に浸漬し、引き上げた後、ブローで余分な塗布液を除去し、100℃で20分間乾燥した後、450℃で20分間焼成して、基材表面にアルミナ層を形成させた。この焼成後の基材の一部について、オージェ分光法によりアルミナの組成分析を行った。

【0076】続いて、このアルミナ層を形成させた基材に、実施例1の試験No. 1に記載の酸化チタンゾル液を同じ方法で塗布し、110℃で20分間乾燥した後、450℃で20分間焼成して、酸化チタン光触媒層を形成させ、光触媒複合材とした。

【0077】試験No. 9：上記の試験No. 8で用いた市販のアルミニウム製網から試験材を切り出して基材とし、アルミナ微粒子ゾルの塗布液に浸漬した後の焼成を600℃で1時間とする以外は試験No. 8に記載の方法と同じ方法で、基材表面にアルミナ層、酸化チタン光触媒層を順次形成させ、光触媒複合材とした。なお、焼成後の基材の一部について、オージェ分光法によってアルミナの組成分析を行った。

【0078】上記の本発明の光触媒複合材（試験No. 8および9）から光触媒活性評価用サンプル（60mm角）を切り出し、実施例1と同様の方法でアセトアルデヒドの分解試験を行ってその触媒性能を評価した。

【0079】表2に試験に供した複合材の構成（基材、アルミナ層および光触媒層）とアセトアルデヒドの除去

率を示す。

【0080】アルミナ層の組成は、試験No. 8ではAl₂O_{2.89}、試験No. 9ではAl₂O_{2.14}であり、酸素欠損割合はそれぞれ3.7%、28.6%であった。

【0081】光触媒性能については、試験No. 8の光触媒複合材は試験No. 9のそれよりも高いアセトアルデヒド除去率を示した。これは、酸素欠損割合が20%を超えると、その上に形成される酸化チタン光触媒層からアルミナ層への酸素の拡散が起こりやすくなり、酸化チタンの光触媒の性能が幾分低下したことによるものである。この結果から、金属酸化物層は金属酸化物の酸素欠損割合が20%以下の酸化物からなる層であるのが好ましいといえる。なお、アセトアルデヒドの除去率が実施例1に比べて相対的に低いのは、基材として網を用いているため受光面積が平板に比べると狭く、分解の効率が悪かったことによるものである。

【0082】

【表2】

表 2

| 試験 No. | 基 材 | 金属酸化物(アルミナ)層 | | 光触媒層 | アセトアルデヒド除去率 (%) |
|-----------|----------|-----------------------------------|-------|-------|--------------------|
| | | 組 成 | 酸素欠損率 | | |
| 本 8 | アルミニウム合金 | Al ₂ O _{2.89} | 3.7% | 酸化チタン | 57 |
| | アルミニウム合金 | Al ₂ O _{2.14} | 28.6% | 酸化チタン | 30 |

(注) 本：本発明例

【0083】（実施例3）基材として、純度99.99%の高純度アルミニウム板を用い、5%水酸化ナトリウム水溶液でアルカリ洗浄し、5%硝酸水溶液で酸洗し、よく水洗した。その後、酸素分圧20kPa（一部10kPa）の気相中で、温度350Kで10000秒、500Kで100秒、または700Kで1000秒の酸化処理を行った。なお、酸化処理後の基材の一部についてSIMSによる分析を行い、上記の処理で形成された酸化物層の厚さを測定した。

【0084】次いで、酸化処理後の基材表面に以下に述べるゾルゲル法により酸化チタン光触媒層を形成させた。すなわち、基材に、チタンブトキシドのアルコール溶液に硝酸および水を少量加えた酸化チタンゾル液をディップコーティング法で塗布した後、823Kで30分間保持して、その表面に酸化チタン光触媒層を形成させた。この光触媒層の厚さは150nmであった。

【0085】上記のように作製した光触媒複合材について、メチレンブルーの分解試験を行ってその触媒性能を評価した。

【0086】メチレンブルーの分解試験は以下のように行った。すなわち、上記の光触媒複合材から光触媒活性評価用サンプル（8mm×40mm×2mm）を切り出して基材とし、これをパイレックス製反応器に入れ、そ

れにメチレンブルー水溶液（メチレンブルー：8ppm）を4cc加えて酸素を10分間吹き込み、蓋をした後、500Wの超高压水銀灯から光照射を行った。メチレンブルー濃度の定量は分光光度計を用いて波長530nmでの吸光度を測定することにより行った。光触媒性能は1時間後のメチレンブルーの分解率により評価した。

【0087】表3に、各試験材の酸化処理条件、酸素分圧、アルミナ層厚およびメチレンブルーの分解率を示す。なお、前記の①式から求めた酸化処理温度Tも併せて示した。

【0088】表3に示すように、酸化処理を行わなかった場合（試験No. 10）、メチレンブルーの分解率は極めて低かった。一方、酸化処理を行って基材表面にアルミナ層を形成させた場合（試験No. 11～14）は、層厚の増加とともにメチレンブルーの分解率が上昇し、特に、アルミナ層厚が2nm以上ではメチレンブルーの分解率が高かった。酸化処理により基材表面にアルミナ層を形成させる場合は、アルミナ層厚を2nm以上とするのが好ましい。

【0089】

【表3】

表 3

| 試験 No. | 酸化処理条件 〔温度T(K)-時間t(s)〕 | T(K)の 計算値 | 酸素分圧 (kPa) | アルミ層厚 (nm) | メチレンブルーの分解率 (%) |
|-----------|---------------------------|--------------|---------------|---------------|--------------------|
| 比 10 | 実施せず | — | 20 | <1 | 10.5 |
| 本 | 11 350 - 10000 | >340 | 20 | 1.3 | 50 |
| | 12 500 - 100 | >448 | 20 | 2.2 | 57 |
| | 13 700 - 1000 | >390 | 20 | 8.3 | 75 |
| | 14 700 - 1000 | >390 | 10 | 4.5 | 62 |

(注) 本：本発明例、比：比較例

【0090】（実施例4）基材として、アルミニウム合金板（JIS H4000に規定されるA3003）を用い、実施例3に記載の方法で前処理を施した後、酸素分圧が20kPaの気相中で、温度300～700Kで20～700000秒の酸化処理を行った。

【0091】次いで、この酸化処理した後の基材表面に同じく実施例3に記載の方法で酸化チタン光触媒層を形成させた。

【0092】このように作製した光触媒複合材について、実施例3と同様の方法でメチレンブルーの分解試験を行ってその触媒性能を評価した。

【0093】図2に、酸化処理条件と光触媒性能の関係を示す。図中に示したように、メチレンブルーの分解率が50%以上であれば良好（○印で表示）とした。本発明例に該当する。

【0094】図示したように、処理温度が低く、短時間の処理では十分なアルミナ層が形成されないため、メチレンブルーの分解率が20%に達せず、十分な光触媒性能が発揮されなかった。一方、高温で長時間の処理を行うとメチレンブルーの分解率は上昇した。その境界は、処理温度をT（K）、処理時間をt（s）とすると、T

＝590t^{-0.06} で表される。酸化処理温度がこの温度よりも高ければ、基材表面に光触媒の性能が損なわれない十分な層厚をもったアルミナ層の形成が可能である。

【0095】

【発明の効果】本発明の光触媒複合材は、アルミニウムまたはアルミニウムを含有する金属を基材とし、光触媒活性が損なわれず、その光触媒が本来有している光触媒作用、すなわち、光触媒のバンドギャップより高いエネルギーの光が照射されると、様々な有害物質、付着物質などの分解、除去、無害化などに対する優れた光触媒作用が十分に発揮される複合材である。この光触媒複合材は、本発明の方法により容易に製造することができる。

【図面の簡単な説明】

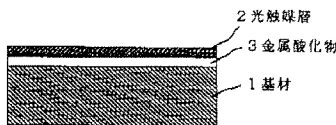
【図1】本発明の光触媒複合体の構成を模式的に示す断面図である。

【図2】基材の酸化処理条件と得られる光触媒複合材の光触媒性能の関係を示す図である。

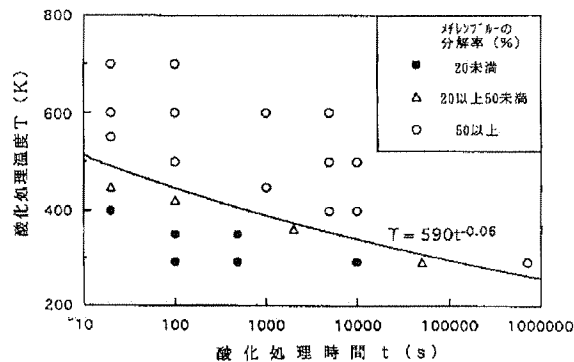
【符号の説明】

- 1：基材
- 2：光触媒層
- 3：金属酸化物層

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72)発明者 梶村 治彦
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号住
友金属工業株式会社内

Fターム(参考) 4F100 AA17C AA20C AA27C AB10A
AB31A BA03 BA07 BA10A
BA10B EH46 EH462 GB07
JC00 JD02C JL08B JM01C
YY00B
4G069 AA03 AA08 AA11 BA01A
BA01B BA02A BA04A BA04B
BA05A BA05B BA06A BA06B
BA18 BA37 BA48A BB04A
BC25A BC35A BC60A BC66A
CA01 CA10 CA11 CA17 EA07
EA11 EB15Y EC22Y EC27
EC28 FA04 FB08 FB14 FB15
FB17 FB23 FB24 FB30 FB40
FC07